

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241450

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.CI.

C08F291/00
C04B 24/26
C04B 24/28
C08F261/12
C09D151/00
C09J151/00

(21)Application number : 2001-377545

(71)Applicant : WACKER POLYMER SYSTEMS
GMBH & CO KG

(22)Date of filing : 11.12.2001

(72)Inventor : WEITZEL HANS-PETER DR
PEETAA BARU
TSCHIRNER PETER

(30)Priority

Priority number : 2000 10062176 Priority date : 14.12.2000 Priority country : DE

(54) POLYVINYL ACETAL-GRAFT POLYMER, ITS PRODUCTION METHOD, AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer which exhibits good viscosity or cement stability in cement use and does not inhibit cement hardening.

SOLUTION: This polyvinyl acetal-graft polymer is in the form of an aqueous dispersion or of a powder redispersible in water and is prepared by grafting polyvinyl acetal having 0-5.0 mol% vinyl acetate units, 75-95 mol% vinyl alcohol units, and 0.1-20 mol% (3-7C)-aldehyde-derived acetal units onto an emulsion polymer or a suspension polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3590017

[Date of registration] 27.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-241450

(P2002-241450A)

(43)公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 291/00

C 0 4 B 24/26

識別記号

F I

C 0 8 F 291/00

C 0 4 B 24/26

テ-マコト⁷(参考)

4 J 0 2 6

A 4 J 0 3 8

B 4 J 0 4 0

C

F

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-377545(P2001-377545)

(22)出願日

平成13年12月11日 (2001.12.11)

(31)優先権主張番号

1 0 0 6 2 1 7 6. 7

(32)優先日

平成12年12月14日 (2000.12.14)

(33)優先権主張国

ドイツ (DE)

(71)出願人 300006412

ワッカー ポリマー システムズ ゲゼル
シャフト ミット ベシュレンクテル ハ
フツング ウント コンパニー コマンデ
イトゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヨハ
ネス-ヘス-シュトラーセ 24

(72)発明者 ハンス-ペーター ヴァイツェル

ドイツ連邦共和国 ライシャッハ ゾンネ
ンシュトラーセ 8

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリビニルアセタールーグラフトポリマー、その製法及びその使用

(57)【要約】

【課題】 セメント用途において、良好な粘度もしくはセメント安定性を有し、セメント硬化を阻害しないポリマーを提供すること。

【解決手段】 ビニルアセテート単位0～5.0モル%、ビニルアルコール単位7.5～9.5モル%、C-原子3～7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1～2.0モル%を有するポリビニルアセタールでグラフトされた、エマルジョンポリマー又はサスペンションポリマーを基礎とする、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマー。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビニルエステル、(メタ)アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、1, 3-ジエン及びビニルハロゲン化物を包含する群からのモノマー1種以上及び場合によりこれらと共に重合可能な他のモノマーからなるエマルジョンポリマー又はサスペンションポリマーを基礎とする、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマーであって、これは、酢酸ビニル単位0~5.0モル%、ビニルアルコール単位7.5~9.5モル%、C-原子3~7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1~2.0モル%を有するポリビニルアセタールでグラフトされている、ポリビニルアセタールーグラフトポリマー。

【請求項 2】 酢酸ビニル、C-原子9~11個を有する α -一分枝モノカルボン酸のビニルエステル、塩化ビニル、エチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステレンの群からのモノマー1種以上を基礎とする、請求項1記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマー。

【請求項 3】 ビニルアルコール単位8.0~9.8モル%及びC-原子3~7個を有するアルデヒド又はこれらのアルデヒド相互の混合物又はこれらのアルデヒドとアセトアルデヒドとの混合物からそれぞれ誘導されるアセタール単位1.0~2.0モル%を有する、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールが、ポリビニルアセタールとしてグラフトされていることを特徴とする、請求項1又は2記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマー。

【請求項 4】 ビニルエステル、(メタ)アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、1, 3-ジエン及びビニルハロゲン化物を包含する群からのモノマー1種以上及び場合によりこれらと共に重合可能な他のモノマーを水性媒体中で、保護コロイドa) 1種以上の存在下で、ラジカル開始させて、乳化重合又は懸濁重合させ、場合により、そうして得られたポリマー分散液を微粒化保護コロイドb) 1種以上の存在下に乾燥させることにより、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマーを、製造する方法であって、その際、重合をpH-値5~8で実施し、保護コロイドa) として、酢酸ビニル単位0~5.0モル%、ビニルアルコール単位7.5~9.9モル%、C-原子3~7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1~2.0モル%を有し、基礎とするポリビニルアルコールの粘度が2~3.0mPa sである、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールを使用し、また、微粒化保護コロイドb) として、a) とは異

なる保護コロイドを使用する、ポリビニルアセタールーグラフトポリマーの製法。

【請求項 5】 微粒化コロイドb) として、部分けん化されたポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、多糖類、セルロース及びそのカルボキシメチル、メチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル誘導体、プロテイン、大豆プロテイン、ゼラチン、リグニンスルホネート、ポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレートとカルボキシル官能性コモノマー単位とのコポリマー、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸及びその水溶性コポリマー、メラミンホルムアルデヒドスルホネート、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、スチレンマレイン酸-及びビニルエーテルマレイン酸-コポリマーを包含する群からの1種以上を使用することを特徴とする、請求項4記載の方法。

【請求項 6】 保護コロイドa) 分を、全て装入するか、又は部分的に装入しかつ部分的に供給することを特徴とする、請求項4又は5記載の方法。

【請求項 7】 微粒化保護コロイドb) として、加水分解度8.0~9.5モル%及び4%水溶液中のヘプラー粘度1~3.0mPa sである部分けん化されたポリビニルアルコールを使用することを特徴とする、請求項5記載の方法。

【請求項 8】 調合成分として、場合により無機水硬性結合剤と組み合わせて、建築用接着剤、漆喰剤、パテ材料、床パテ材料、流展材料、シールスラリ、目塗りモルタル及び着色剤への、その水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形での、請求項1から3までのいずれか1項記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマーの使用。

【請求項 9】 被覆剤、着色剤及び接着剤のための結合剤としての、請求項1から3までのいずれか1項記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマーの使用。

【請求項 10】 織物及び紙用の被覆剤及び結合剤としての、請求項1から3までのいずれか1項記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマーの使用。

【請求項 11】 タイル接着剤及び完全熱絶縁接着剤への、請求項8記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマー、その製法及びその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 保護コロイドで安定化されたポリマーは、特に、水性分散液又は水中に再分散し得るポリマー粉末の形で、多種多様の用途に、例えば種々の基材用の被覆剤又は接着剤として、例えセメント様タイル接着剤として使用される。保護コロイドとしては、一般に、ポリビニルアルコールが使用される。ポリビニルアルコ

(3)

3

ールの使用は、低分子化合物（乳化剤）で安定化された系と比較して、自体堅牢性（例えばタイル接着剤における接着引張り値（Haftzugswerte））に貢献するので、価値がある。しかしながら、保護コロイドで安定化されたポリマーの製造及び使用の際に、問題が生じ得る。特に、ポリマーを、その再分散粉末の形で、モルタル特性の改良のために使用する際に、再分散粉末の主使用分野で、調合物（Rezeptur）が一定時間にわたり安定化されたままであるべきで、またその加工硬度（粘度一又はセメント安定性）を本質的に変化させてはいけない。ポリビニルアルコール安定化ポリマー粉末は、例えばEP-A 1 4 9 0 9 8、EP-A 4 7 7 9 0 0及びWO-A 9 9/16794に記載されている。ポリビニルアルコールで安定化されたこのようなポリマー粉末は、良好な粘度特性及び加工特性を、セメント用途で示すが、多くの場合、これらの特性は、改良されることが望ましい。

【0003】特に、スルホネート官能性ポリビニルアセタールは、水性ポリマーフ分散液の製造の際の保護コロイドとして公知である。DE-A 3 3 1 6 9 4 8に、スルホネート官能性アルデヒドによりOH-基の10モル%までがアセタール化されているスルホネート官能性ポリビニルアセタールが記載されている。EP-A 6 5 5 4 6 4は、保護コロイドで安定化されたポリマーフ分散液の製法に関するもので、その際、保護コロイドとして、高いアセタール化度及び20モル%までのスルホネート基を有するポリビニルアセタールが使用される。

【0004】EP-A 1 0 2 0 4 9 3は、保護コロイドで安定化された分散液粉末の製法を記載しており、その際、基礎となるポリマーフ分散液は、保護コロイドとしてのポリビニルアルコールで安定化されており、これらの乾燥のために、微粒化保護コロイド（Verdusungsschutzkolloid）として、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールが使用される。重合における保護コロイドとして、この部分アセタール化ポリビニルアルコールを使用することは、除外されている。それというのも、これらは、低pH-値で添加されねばならず、また、高温で水溶液から沈殿するからである。凍結安定水性分散液を製造するために、保護コロイドとして部分アセタール化ポリビニルアルコールを使用することは、DE-B 1 2 0 2 9 8 2から公知である。その際、高い酢酸ビニル含有率を有する部分けん化されたポリビニルアルコール又はポリビニルアセタールが使用される。DD-A 2 2 8 8 0には、改良された防水性を備えたポリビニルアセテートの製造が記載されている。これは、アセトアルデヒドによりアセタール化されたポリビニルアルコールの存在下で、酢酸ビニルを重合させることにより得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、セメント用途での使用の際に、ポリビニルアルコール安定化

(4)

4

ポリマーと比較して、良好な粘度安定性もしくはセメント安定性を有し、セメント硬化を阻害しないポリマーを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の対象は、ビニルエステル、（メタ）アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、1, 3-ジエン及びビニルハロゲン化物を包含する群からのモノマー1種以上及び場合によりこれらと共に重合可能な他のモノマーからなるエマルジョンポリマー又はサスペンションポリマーを基礎とする、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマーであって、これは、酢酸ビニル単位0~5.0モル%、ビニルアルコール単位75~95モル%、C-原子3~7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1~20モル%を有するポリビニルアセタールでグラフトされている。

【0007】本発明の他の対象は、ビニルエステル、

（メタ）アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、1, 3-ジエン及びビニルハロゲン化物を包含する群からのモノマー1種以上及び場合によりこれらと共に重合可能な他のモノマーを、水性媒体中で、保護コロイドa) 1種以上の存在下で、ラジカル開始乳化重合又は懸濁重合させ、場合により、そうして得られたポリマーフ分散液を微粒化保護コロイドb) 1種以上の存在下に乾燥させることにより、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマーを、製造する方法であって、その場合、重合は、pH-値5~8で実施し、保護コロイドa)として、酢酸ビニル単位0~5.0モル%、ビニルアルコール単位75~99モル%、C-原子3~7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1~20モル%を有し、ポリビニルアルコールを基礎とする粘度2~30mPasを有する、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールを使用し、また、微粒化保護コロイドb)として、a)とは異なる保護コロイドを使用する。

【0008】好適なビニルエステルは、C-原子1~12個を有するカルボン酸のビニルエステルである。酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニル-2-エチルヘキサノエート、ビニルラウレート、1-メチルビニルアセテート、ビニルピバレート及びC-原子9~11個のα-分枝モノカルボン酸のビニルエステル、例えばVe o Va 9又はVe o Va 10（両方もFirma Shellの登録商標名）が有利である。特に有利なのは、酢酸ビニルである。

【0009】アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの群からの好適なモノマーは、C-原子1~15個を有する非分枝又は分枝のアルコールのエステルである。有利なメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エ

(4)

5

チルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートである。メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートが特に有利である。

【0010】ビニル芳香族化合物としては、スチレン、メチルスチレン及びビニルトルエンが有利である。有利なビニルハロゲン化物は、塩化ビニルである。有利なオレフィンは、エチレン、プロピレンであり、有利なジエンは、1, 3-ブタジエン及びイソブレンである。

【0011】場合により、モノマー混合物の全質量に対して、0. 1～5質量%の補助モノマーを更に共重合させてもよい。有利には、0. 5～2. 5質量%の補助モノマーを使用する。補助モノマーの例は、エチレン性不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸、有利にアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸及びマレイン酸；エチレン性不飽和カルボン酸アミド及びエチレン性不飽和カルボン酸ニトリル、有利にアクリラミドおよびアクリルニトリル；フマル酸及びマレイン酸のモノー及びジエステル、例えばジエチル-及びジイソプロピルエステル並びに無水マレイン酸、エチレン性不飽和スルホン酸もしくはその塩、有利にはビニルスルホン酸、2-アクリラミド-2-メチル-プロパンスルホン酸である。他の例は、予架橋性コモノマー、例えば多重エチレン性不飽和コモノマー、例えばジビニルアジペート、ジアリルマレート、アリルメタクリレート又はトリアリルシアヌレートであり、又は後架橋性コモノマー、例えばアクリルアミドグリコール酸 (AGA) 、メチルアクリラミドグリコール酸メチルエステル (MAGME) 、N-メチロールアクリラミド (NMA) 、N-メチロールメタクリラミド、N-メチロールアリカルバメート、アルキルエーテル、例えばイソブトキシエーテル、又はN-メチロールアクリラミド、N-メチロールメタクリラミド及びN-メチロールアリカルバメートのエステルである。エポキシド官能性コモノマー、例えばグリシジルメタクリレート及びグリシジルアクリレートも好適である。他の例は、珪素官能性コモノマー、例えばアクリルオキシプロピルトリ (アルコキシ) ー及びメタクリルオキシプロピルトリ (アルコキシ) ー-シラン、ビニルトリアルコキシシラン及びビニルメチルジアルコキシシランであり、その際、アルコキシ基として、例えばエトキシ-及びエトキシプロピレングリコールエーテル基を含有してよい。ヒドロキシ-又はCO-基を有するモノマー、例えばメタクリル酸-及びアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、例えばヒドロキシエチル-、ヒドロキシプロピル-又はヒドロキシブチルアクリレート又は-メタクリレート並びにジアセトニアクリラミド

50

6

及びアセチルアセトキシエチルアクリレート又は-メタクリレートのような化合物も挙げられる。

【0012】群：酢酸ビニル、C-原子9～11個を有するα-一分枝モノカルボン酸のビニルエステル、塩化ビニル、エチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、スチレンからのモノマー1種以上を含有するモノマー又は混合物が、特に有利である。酢酸ビニルとエチレンとの混合物；酢酸ビニルと、エチレンと、C-原子9～11個を有するα-一分枝モノカルボン酸のビニルエステルとの混合物；n-ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレート及び/又はメチルメタクリレートとの混合物；スチレンと群：メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートからのモノマー1種以上との混合物；酢酸ビニルと群：メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートからのモノマー1種以上と、場合によりエチレンとの混合物が最も好ましく、その場合、前記混合物は、場合により更に前記補助モノマーの1種以上を含有しても良い。

【0013】その場合、モノマーの選択もしくはコモノマーの質量の割合の選択は、一般に、ガラス転移温度T_gが-50℃～+50℃、有利に-30℃～+40℃になるように行う。ポリマーのガラス転移温度T_gは、公知の方法で、示差走査熱量測定 (DSC) を用いてもとめることができる。T_gは、Fox等式により、近似的に予測することもできる。Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, 123頁 (1956) により、以下の式が適用される： $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ [式中、x_nは、モノマー_nの質量分数 (Massebruch: 質量% / 100) を表し、T_{gn}は、モノマー_nのホモポリマーのガラス転移温度 (ケルビン) である]。ホモポリマーに関するT_g値は、Polymer Handbook, 第2版、J. Wiley & Sons, New York (1975) に記載されている。

【0014】好適なポリビニルアセタールは、酢酸ビニル単位0～5モル%、ビニルアルコール単位75～99モル%、有利に80～98モル%、C-原子3～7個、有利にC-原子4、6又は7個を有するアルデヒドからそれぞれ誘導されるアセタール単位0. 1～20モル%、有利に10～20モル%、特に有利に11～15モル%を有する部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールである。好適なアルデヒドの例は、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール及びヘキサナール並びにこれらのアルデヒドの相互の混合物又は

(5)

7

これらのアルデヒドとアセトアルデヒドとの混合物である。ポリビニルアセタールの基礎となるポリビニルアルコールの粘度は、1～30mPa s (DIN 53015、4%水溶液、20℃でのヘプラーによる方法) である。

【0015】ポリビニルアセタールは、ポリビニルアセタールの公知の製造方法により、製造することができる。高められた温度(30℃～80℃)で、酸触媒(塩酸、硫酸)下に、水相中で、部分又は完全けん化ポリビニルアルコールをアセタール化するのが好ましい。ポリビニルアセタールは、有利には単離せず、水溶液として直接に重合に使用する。75モル%より大、有利に90モル%より大の加水分解度及び粘度1～30mPa s (DIN 53015、2%水溶液、ヘプラーによる方法) を有する高一及び完全けん化ポリビニルアルコールが、好適な出発ポリビニルアルコールであることが判明していた。

【0016】グラフトポリマーの製造は、乳化重合法又は懸濁重合法、有利には乳化重合法により行い、その際、重合温度は、一般に40～100℃、有利に60～80℃である。気体コモノマー、例えばエチレン、1,3-ブタジエン又は塩化ビニルとの共重合は、圧力下、一般に5bar～100barで、実施してもよい。重合は、pH-値5～8で実施する。

【0017】重合の開始は、乳化重合又は懸濁重合に慣用である水溶性もしくはモノマー可溶性の開始剤又はレドックス開始剤一組み合わせ物を用いて行う。水溶性開始剤の例は、ペルオキソ二硫酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、過酸化水素、t-ブチルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキソニリン酸カリウム、t-ブチルペルオキソピバレート、クメンヒドロペルオキシド、イソプロピルベンゾールモノヒドロペルオキシド及びアゾビスイソブチロニトリルである。モノマー可溶性開始剤の例は、ジセチルペルオキシジカルボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート、ジベンゾイルペルオキシドである。前記開始剤は、一般に、モノマーの全質量に対して、0.01～0.5質量%の量で使用する。

【0018】レドックス開始剤として、前記開始剤と還元剤とを組み合わせた組み合わせ物を使用する。好適な還元剤は、アルカリ金属及びアンモニウムの亜硫酸塩及び重亜硫酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム、スルホキシル酸の誘導体、例えばスルホキシル酸亜鉛又はアルカリホルムアルデヒドスルホキシレート、例えばヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム及びアスコルビン酸である。還元剤量は、モノマーの全質量に対して、有利に0.01～0.5質量%である。

【0019】分子量の制御のために、重合の間に、調整物質を使用することができる。調整剤を使用する場合は、これらは、通常、重合すべきモノマーに対して、

0.01～5.0質量%の量で使用し、反応成分と別々に又はこれと予混合して配量する。そのような物質の例は、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオニ酸メチルエステル、イソプロパノール及びアセトアルデヒドである。有利には、調整物質を使用しない。

【0020】重合の際に、グラフトすべきポリビニルアセタールを保護コロイドa)として使用する。ポリマー中のポリビニルアセタール保護コロイドの割合は、それぞれモノマーに対して、3～20質量%、有利に5～15質量%である。保護コロイド分は、全て装入するか、又は部分的に装入し、部分的に供給することもできる。有利には、全量の少なくとも5質量%である保護コロイドを装入し、大抵は、保護コロイド分を完全に装入するのが好ましい。場合によっては、重合の間、ポリビニルアセタール保護コロイドa)に補足して、他の保護コロイドb)、例えば部分けん化又は完全けん化ポリビニルアルコール、例えば80～95モル%の加水分解度及び4%水溶液のヘプラー粘度1～30mPa s (20℃でのヘプラーによる方法、DIN 53015) を有するほぼ部分けん化されたポリビニルアルコールを使用することができる。他の保護コロイドb)を添加せずに重合させるのが有利である。

【0021】本発明による方法では、乳化剤無添加で重合させるのが有利である。例外的には、更に補足的に少量の乳化剤を、場合により、モノマー量に対して、1～5質量%で使用するのが有利であることがある。好適な乳化剤は、アニオン性、カチオン性乳化剤並びに非イオン性乳化剤である。例えば、アニオン性界面活性剤、例えばC-原子8～18個の鎖長のアルキルスルフェート、疎水基にC-原子8～18個を有し、40個までのエチレーネ又はプロピレンオキシド単位を有するアルキル又はアルキルアリールエーテルスルフェート、C-原子8～18個のアルキル又はアルキルアリールスルホネート、スルホ琥珀酸と1価アルコール又はアルキルフェノールとのエステル及び半エステルであり、又は非イオン性界面活性剤、例えばエチレンオキシド単位8～40個を有するアルキルポリグリコールエーテル又はアルキルアリールポリグリコールエーテルである。

【0022】モノマーは、全部装入するか、全部供給するか、又は部分的に装入し、残分を重合開始後に供給することもできる。モノマーの全質量に対して50～100質量%を装入し、残分を供給する様に行うのが有利である。供給は、別々に(空間的及び時間的)実施できるか又は供給すべき成分を全部又は部分的に予乳化させて供給することができる。

【0023】補助モノマーは、その化学的性質に応じて、同様に、完全に装入できるか又は供給できる。部分的な装入又は供給も可能である。酢酸ビニルポリマーでは、その共重合パラメータに依存して、補助モノマーを

(6)

9

配量するか又は装入する。例えば、アクリル酸誘導体を配量し、ビニルスルホネートを装入することができる。モノマー転換率は、開始剤配量で制御する。開始剤は、全部一緒に供給する。

【0024】重合の終了後に、公知の方法を使用して、例えばレドックス触媒により開始された後重合により、残モノマー除去のために後重合させることができる。揮発性残モノマーは、蒸留により、有利に減圧下で、場合により不活性搬送ガス、例えば空気、窒素又は水蒸気の導通又は導入下で除去することもできる。

【0025】本発明による方法で得られた水性分散液は、固体含有量30～75質量%、有利に50～60質量%を有する。水に再分散可能なポリマー粉末の製造のために、水分散液は、保護コロイドb) (微粒化保護コロイド) の添加後に、例えば流動層乾燥、凍結乾燥又はスプレー乾燥により、乾燥させる。分散液は、スプレー乾燥させるのが有利である。その場合、スプレー乾燥は、慣用のスプレー乾燥装置で行い、噴霧は、1成分、2成分又は多成分ノズル (Mehrstoffdusen) 又は回転板を用いて行うことができる。出口温度は、一般に45℃～120℃、有利に60℃～90℃の範囲で、装置、樹脂のT_g及び所望の乾燥度に応じて選択される。

【0026】好適な保護コロイドb) は、部分けん化されたポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；水溶液の形の多糖類、例えば澱粉（アミロース及びアミロペクチン）、セルロース及びそのカルボキシメチル、メチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル誘導体；プロテイン、例えばカゼイン又はカゼイネート、大豆プロテイン、ゼラチン；リグニンスルホネート；合成ポリマー、例えばポリ（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレートとカルボキシル官能性コモノマー単位とのコポリマー、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸及びその水溶性コポリマー；メラミンホルムアルデヒドスルホネート、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、スチレンマレイン酸-及びビニルエーテルマレイン酸-コポリマーである。

【0027】一般に、微粒化保護コロイドb) は、水性ポリマー分散液のポリマー成分に対して、3～30質量%の総質量で使用され、有利には、ポリマー成分に対して、5～20質量%で使用される。加水分解度80～95モル%、及び4%水溶液中のヘプラー粘度1～30mPa s (20℃でのヘプラーによる方法、DIN 53015) を有する部分けん化されたポリビニルアルコールを使用するのが好ましい。他の有利な実施形では、微粒化補助として、ポリビニルアルコールのほかに他の保護コロイドは、使用されない。

【0028】微粒化に際しては、ベースポリマーに対して、1.5質量%までの消泡剤の含有が、極めて好都合であると判明している。ブロッキング安定性 (Verblockungsstabilitaet) の改良により、貯蔵性を高めるため

(6)

10

に、特に低ガラス転移温度を有する粉末の場合は、得られた粉末に、ポリマー成分の全質量に対して有利に30質量%までの粘着防止剤 (Antiblockmittel) (抗粘結剤(Antibackmittel)) で仕上げ加工を施すことができる。粘着防止剤の例は、好ましくは10nm～10μmの範囲の粒径のCa-又はMg-カーボネート、タルク、石膏、珪酸、カオリン、珪酸塩である。

【0029】微粒化すべき原料の粘度は、<500mPas (20回転、23℃でのブルックフィールド粘度) 、有利に<250mPasの値が得られるように、固体含有量に関して、調整される。微粒化すべき分散液の固体含有量は、>35%、有利に>40%である。

【0030】適用技術特性の改良のために、微粒化の際に、他の添加物を添加することができる。有利な実施形では含有される、分散粉末組成物の他の成分は、例えば顔料、充填剤、気泡安定剤、疎水性化剤である。

【0031】ポリビニルアセタールーグラフトポリマーは、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形で、これに典型的な用途範囲で使用することができる。例として、場合により水硬性結合剤、例えばセメント（ポルトランド、アルミニ酸塩、トラスー、スラグ、マグネシア、ホスフェートセメント）、石膏及び水ガラスと組み合わせた建築上化学生成物がある。特に、建築用接着剤、例えばタイル接着剤及び完全熟絶縁接着剤、並びに漆喰剤、パテ材料、床パテ材料、施展材料、シールスラリ、目塗りモルタル及び着色剤の製造に使用される。更に、被覆剤及び接着剤用の結合剤として、又は織物、繊維材料及び紙用の被覆剤又は結合剤として使用される。

【0032】以下の例により、本発明を詳細に説明する。

【0033】

【実施例】ポリビニルアセタール1

加水分解度9.8モル%及び4%水溶液でのヘプラー粘度2mPas (20℃でのヘプラーによる方法、DIN 53015) のポリビニルアルコール及びブチルアルデヒドから、アセタール化度1.1モル%及びビニルアルコール単位8.9モル%のポリビニルブチラールを製造した。

【0034】ポリビニルアセタール2

加水分解度9.8モル%及びヘプラー粘度3mPasのポリビニルアルコール及びブチルアルデヒドから、アセタール化度1.1モル%及びビニルアルコール単位8.9モル%のポリビニルブチラールを製造した。

【0035】ポリビニルアセタール3

加水分解度9.8モル%及びヘプラー粘度4mPasのポリビニルアルコール及びブチルアルデヒドから、アセタール化度1.1モル%及びビニルアルコール単位8.9モル%のポリビニルブチラールを製造した。

【0036】ポリビニルアセタール4

加水分解度9.8モル%及びヘプラー粘度2mPasのポ

(7)

11

リビニルアルコール及びヘキサナールから、アセタール化度11モル%及びビニルアルコール単位89モル%のポリビニルヘキサナールを製造した。

【0037】ポリビニルアセタール5

加水分解度98モル%及びヘプラー粘度2mPa_sのポリビニルアルコール及びアセトアルデヒドから、アセタール化度15モル%及びビニルアルコール単位85モル%のポリビニルアセタールを製造した。

【0038】例1：

ポリビニルアセタール1を用いる乳化重合

重合容器に、水180g、ポリビニルアセタール1(1.4%水溶液)381g、Veova10 107g及び酢酸ビニル427gを装入した。この予エマルジョンをpH値7.0に調整し、50℃まで加温した。重合の開始のために、t-ブチルヒドロペルオキシド(0.2%水溶液)及びホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム(0.3%水溶液)をそれぞれ3g/時間で供給した。温度は冷却により65℃に保持した。反応開始30分後に、Veova10 107g、酢酸ビニル427g及びポリビニルアセタール1 381g及び水57gの配量を開始した。これらの量は3時間以内に供給した。引き続き、更に1時間、後重合させ、冷却した。完成分散液をpH値約7に調整した。分散液は固体含有量48.6%及び粘度83mPa_sを有した。加水分解度88モル%及びヘプラーによる粘度4mPa_sのポリビニルアルコール5質量%(固体/固体)の添加後、分散液を公知の方法により、飛散させて粉末に加工した。得られた粉末は、良好な流動性を有し、良好に再分散可能であり、また、非塊化性(Blockstabil)であった。

【0039】例2：

ポリビニルアセタール1を用いる乳化重合

例1と同様に、酢酸ビニル及びVeova10を、エチレンの存在下に、圧力オートクレーブ中で重合させた。混合ポリマー中のエチレン含有量は、約8質量%であった。分散液は固体含有量54.7%及び粘度305mPa_sを有した。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動性を有し、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0040】例3：

ポリビニルアセタール2を用いる乳化重合

ポリビニルアセタール2を用いて、例1と同様に、分散液を製造した。分散液は固体含有量54.0%及び粘度890mPa_sを有した。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動性を有し、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0041】例4：

ポリビニルアセタール3を用いる乳化重合

ポリビニルアセタール3を用いて、例1と同様に、分散液を製造した。分散液は固体含有量50.5%及び粘度955mPa_sを有した。分散液は、例1と同様に、飛

12

散させて、流動的で、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0042】例5：

ポリビニルアセタール4を用いる乳化重合

ポリビニルアセタール4を用いて、例1と同様に、分散液を製造した。分散液は固体含有量43.5%及び粘度2400mPa_sを有した。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動性があり、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0043】比較例6：

ポリビニルアセタール5を用いる乳化重合

保護コロイドとして、ポリビニルアセタール5を用いて、例1と同様に、重合させた。分散液は凝固した。

【0044】比較例7：

ポリビニルアセタール1を用いる乳化重合

ポリビニルアセタール1を用いて、例1と同様に、分散液を製造した。pH値は、重合前に調整せず、4.2であった。分散液は凝固した。

【0045】比較例8：

ポリビニルアルコールを用いる乳化重合

例2の工程と同様にして、酢酸ビニル及びエチレンを質量比93:7で重合させた。安定化のために、ポリビニルアセタール-保護コロイドのかわりに、加水分解度88モル%及びヘプラーによる粘度4mPa_sのポリビニルアルコールを、酢酸ビニルに対して、8質量%で使用した。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動性があり、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0046】比較例9：

ポリビニルアルコールを用いる乳化重合

例1の工程と同様にして、酢酸ビニル及びVeova10を質量比80:20で、加水分解度88モル%及びヘプラーによる粘度4mPa_sのポリビニルアルコールの存在下に重合させた。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動的で、再分散可能な、非塊化性の粉末が得られた。

【0047】比較例10：

ポリビニルアルコールを用いる乳化重合、ポリビニルブチラールを用いるスプレー乾燥

例1の工程と同様にして、酢酸ビニル及びVeova10を質量比80:20で、しかしながら加水分解度88モル%及びヘプラーによる粘度4mPa_sのポリビニルアルコールの存在下に重合させた。分散液は、例1と同様に、飛散させ、その際、微粒化保護コロイドとして、ポリビニルアセタール1を使用した。流動的で、再分散可能な、不粘着粉末が得られた。

【0048】セメント安定性の測定：以下の調合のセメント混合物を攪拌した。

【0049】

(8)

13	ポルトランドセメント	82.5 g
	方解石 (CaCO ₃)	75 g
	珪砂	142 g
	分散物 (粉末)	29 (15) g
	水	100 g

これらの混合物の粘度は、攪拌直後 (V₀) と 60 分後 (V₆₀) に測定した。商: V₆₀ / V₀ は、粘度上昇及びセメント安定性の尺度である。この値に 100 を掛け、% 値として記載する。

【0050】試験結果は、表 1 にまとめた。

【0051】本発明による工程は、例外なくセメント安定性ポリマーをもたらす。セメント安定性は、慣用的に使用される比較可能なポリビニルアルコール-安定化粉末の場合 (比較例 8 ~ 10) よりも、良好である。

【0052】

【表 1】

表 1 :

例	セメント安定性 %
例 1	142
例 2	130
例 3	143
例 4	137
例 5	132
比較例 6	凝固
比較例 7	凝固
比較例 8	163
比較例 9	157
比較例 10	165

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 4 B 24/28		C 0 4 B 24/28	Z
C 0 8 F 261/12		C 0 8 F 261/12	
C 0 9 D 151/00		C 0 9 D 151/00	
C 0 9 J 151/00		C 0 9 J 151/00	

(72) 発明者 ペーター バル	F ターム (参考) 4J026 AA16 AA29 AA34 AA37 AA38
ドイツ連邦共和国 エマーティング ケッ	AA45 BA12 BA50 DA03 DA07
テラーシュトラーセ 11	DB03 DB04 FA03 GA02
(72) 発明者 ペーター チルナー	4J038 CP021 CP081 GA02 MA08
ドイツ連邦共和国 エマーティング ハウ	MA10
プトシュトラーセ 10	4J040 DL041 DL131 JA03 NA12
	NA14